

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-3103

(P 2 0 0 3 - 3 1 0 3 A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003. 1. 8)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

F I

C09D 11/00

B41M 5/00

B41J 3/04

テ-マコード (参考)

2C056

E 2H086

Y 4J039

101

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-102417 (P 2002-102417)

(22) 出願日 平成14年4月4日 (2002. 4. 4)

(31) 優先権主張番号 1 0 1 1 7 5 0 4 . 3

(32) 優先日 平成13年4月7日 (2001. 4. 7)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 501073862

デグサ アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ、ベ

ニクゼンブラッツ 1

(72) 発明者 アルフォンス カール

ドイツ連邦共和国 グリュンダウ、ヘルツ

ベルクシュトラッセ 59

(72) 発明者 ゲルト、タウバー

ドイツ連邦共和国、ゼーリゲンシュタット

メーリケシュトラッセ 7

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク、その製法およびその使用

(57) 【要約】

【課題】 高い光学密度および耐水性のインクジェットインクを製造すること。

【解決手段】 少なくとも1種の顔料と、熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解法ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの50 nmより大きい平均粒度を有する少なくとも1種の化合物とを含有する、インクジェットインク。少なくとも1種の水中に分散した顔料と、熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解法ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの50 nmより大きい平均粒度を有する化合物とを混合する前記インクジェットインクの製法。該インクを、インクジェットプリンタで紙またはシートを印刷するために使用することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種の顔料と、熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解法ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの50nmより大きい平均粒度を有する少なくとも1種の化合物とを含有することを特徴とする、インクジェットインク。

【請求項2】 pH値が9より小さい、請求項1記載のインクジェットインク。

【請求項3】 少なくとも1種の顔料を、場合により湿潤剤の添加下に、水中に分散させ、かつこの顔料分散液を熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解法ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの50nmより大きい平均粒度を有する化合物と混合することを特徴とする、請求項1記載のインクジェットインクの製法。

【請求項4】 請求項1記載のインクジェットインクの、インクジェットプリンタで紙またはシートを印刷するための使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェットインク、インクジェットインクの製法およびその使用に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット印刷法は公知の複製技術であり、この方法では印刷インクを加圧なしに、すなわち印刷ヘッドと印刷媒体とを接触させることなしに、転写する。この際、インク液滴をノズルから受け側材料に噴射し、この際その方向転換は電気的に制御可能である。非加圧印刷 (Pressureless printing) とも呼ばれるこの技術は、印刷ヘッドと印刷用材料との間にある程度の間隔があるために、不均質な表面を有する製品およびパッケージングの印刷のために特に好適である。この印刷法は非常にフレキシブルであり、比較的安価であるので、従ってコンピュータ印刷においても、作業場プリンターとして使用される。インクジェット法は産業の分野においても、屋外広告においてもますます使用が増えている。屋外広告においてはインクは特に耐光性および耐水性において要求を満たさなければならない。着色物質としては染料も顔料も使用される。顔料は染料に対して耐光性が非常に高いという利点を有している。

【0003】 インクジェット記録法は公知であり、ここでは反応溶液およびインクを記録材料上に担持し、このインクは着色物質、無機コロイド状酸化物および水性溶剤を含有し、かつpH値は9より小さくはない (US 6039796)。

【0004】 更に、主に水、水混和性有機液体、染料を少なくとも0.5質量%で、場合により湿潤剤、場合により殺生剤、場合によりpH調節剤、およびケイ酸粒子を0.1~5質量%の含量で有するインクが公知であ

る (US 5221322)。

【0005】 更に、水性担持材料、顔料、およびアルミニウムで安定化した平均粒度0.005 $\mu$ m~0.050 $\mu$ mのコロイド状ケイ酸粒子を有する、顔料添加インクジェットインクも公知である (US 5925178)。

【0006】 公知インクジェットインクの欠点は低い光学密度および耐水性である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の課題は高い光学密度および耐水性インクジェットインクを製造することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、少なくとも1種の顔料と、熱分解法 (pyrogenic) ケイ酸、疎水性化熱分解法ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの50nmより大きい、有利には60nmより大きい平均粒度を有する少なくとも1種の化合物とを含有することを特徴とする、インクジェットインクである。

【0009】 顔料としては、ピグメントブラックを使用することができる。ピグメントブラックとしては、ファースブラック、ガスブラック、チャネルブラックまたはランプブラックを使用することができる。これらの例はカラーブラックFW200、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラックFW1、カラーブラックFW18、カラーブラックS170、カラーブラックS160、スペシャルブラック6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4、スペシャルブラック4A、プリンテックス (Printex) 150T、プリンテックスU、プリンテックスV、プリンテックス140U、プリンテックス140V、プリンテックス95、プリンテックス90、プリンテックス85、プリンテックス80、プリンテックス75、プリンテックス55、プリンテックス45、プリンテックス40、プリンテックスP、プリンテックス60、プリンテックスXE2、プリンテックスL6、プリンテックスL、プリンテックス300、プリンテックス30、プリンテックス3、プリンテックス35、プリンテックス25、プリンテックス200、プリンテックスA、プリンテックスG、スペシャルブラック550、スペシャルブラック350、スペシャルブラック250、スペシャルブラック100、ランプブラック101 (デグッサ社製) である。本発明の有利な実施形においてはガスブラックを使用することができる。

【0010】 顔料としてはDE19613796、WO 96/37447およびWO 96/37547に記載されているケイ素含有ブラックまたはWO 98/42778に開示されている金属含有ブラックを使用することもできる。

【0011】 顔料としては有色顔料を使用することが

きる。有色顔料としてはブルー顔料、例えばサンファスト (Sunfast) ブルー (Sun Chemical Company社製)、レッド顔料、例えばインドファスト・ブリリアント・スカーレット (バイエル社製)、サンファスト・マゼンタ (Sun Chemical Company社製)、グリーン顔料、例えばヘリオゲン (Heliogen) グリーン (BASF社製)、または黄色顔料、例えば、サンブライト (Sunbrite) イエロー (Sun Chemical Company社製)、またはイエロー-31AK (Ciba Chemicals Corporation) を使用することができる。

【0012】熱分解法ケイ酸としてはエーロジル90、エーロジル200、エーロジルOX50またはエーロジル300を使用することができ、疎水性化熱分解法ケイ酸としてはエーロジルR8200、エーロジルR202またはエーロジルR972を使用することができ、熱分解法混合酸化物としてはエーロジルMOX80またはエーロジルMOX170を、および熱分解法酸化アルミニウムとしては酸化アルミニウムC (デグッサ社製) を使用することができる。

【0013】インクジェットインクのpH値は9より小さく、有利には8.5より小さい。

【0014】インクジェットインク中の顔料含有量は、1~20質量%、有利には3~7質量%であってよい。熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの化合物の含量は0.2~1.0質量%、有利に0.5~5質量%であってよい。

【0015】インクジェットインクは付加的に、殺生剤、消泡剤または湿潤剤を含有してよい。

【0016】本発明は、インクジェットインクの製法にも関し、この方法は少なくとも1種の顔料を、場合により湿潤剤の添加下に、水中に分散させ、かつこの顔料分散液を熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解法ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの50nmより大きい、有利には60nmより大きい平均粒度を有する化合物と混合することを特徴とする。

【0017】顔料は例えばビーズミル、超音波装置を用

いて、またはウルトラチュラックス (Ultra-Turrax) 中で分散させることができる。熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの化合物と顔料分散液との混合は攪拌下に行うことができる。

【0018】本発明によるインクジェットインクはインクジェットプリンタを用いて紙またはシートを印刷するために使用することができる。

【0019】本発明によるインクジェットインクは高い光学密度および耐水性を有する。

【0020】

【実施例】実施例1~6

インクジェットインクを以下のようにして製造する：インク組成物として5%標準組成物を使用する。カーボンブラック分散液はカラーブラックFW18.15質量%、ハイドロバラート (Hydropalut) 306510質量%、AMP90 0.2質量%および水74.8%からなる。

【0021】ハイドロバラート3065は非イオン性湿潤剤である (製造業者：Cognis)。AMP90はアミンである (製造業者：Angus Chemie)。

【0022】磁気攪拌棒を用いてトリエチレングリコールおよび水を前混合し、攪拌下にカーボンブラック分散液を攪拌下に添加する。その後、熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解法ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの化合物をピペットを用いて滴加する。この際、これは熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解法ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムをベースとする水性分散液、またはケイ酸のコロイド状水溶液 (=シリカゾル) である。この組成を第1表に記載する。熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解法ケイ酸、熱分解法混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの化合物の記載した質量部はカッコ中に記載されている濃度に関する (実施例1：25%溶液における4.00質量%は1質量%である)。

【0023】

【表1】

第1表

組成 (質量%)	平均粒度 (nm)	比較例										実施例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	
カーボンブラック 分散液		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	
トリエチレングリ コール		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
蒸留水		52.00	50.00	48.00	46.67	45.33	43.50	42.00	40.00	38.00	36.00	34.00	32.00	30.00	28.00	26.00	
ケストロゾル3550 (50%)	50		2.00	4.00													
ケストロゾル0830 (30%)	8				3.33	6.67											
ケストロゾル1540 (40%)	15						2.50	5.00									
SMR 9-19-012 (25%)	300								4.00	8.00							
エーロジルMOX 170 (25%)	193										4.00	8.00					
エーロジルMOX 170 (15%)	190												6.67	13.33			
エーロジルMOX 80 (23.74%)	249														4.21	8.42	

【0024】ケストロゾル (Koestrosol) はChemiewerk e Bad Koestritzからのシリカゾルである。SMR 9-19-012はカチオン性安定化シリカゲル (Grace社からのもの) である。エーロジルMOX 80およびエーロジルMOX 170はデグッサ社からの熱分解法混合酸化物である。

【0025】このインクを2分割して、この際第1の部分を直接測定し、第2の部分を超音波で30秒間分散し、次いで測定する。

【0026】SMR 9-19-12は比較例8および9においてインクのプロキュレーションに作用し、従って更に詳細には実験を行わない。

【0027】インクの粘度は剪断速度 $1000\text{ s}^{-1}$ での制御剪断速度 (CSR) 実験をベースにしたフィジカ (Physica) ・レオメータ UDS 200で測定する (第

2表)。

【0028】カーボンブラック分散液の粒度分布は動的光散乱法の原理で測定する。

【0029】この測定は装置Horiba LB-500で行なう。後方散乱光の周波数スペクトルを分析し、これによりこの懸濁液を一般にそのオリジナルな濃度において、すなわち希釈または類似の試料調製なしに、測定することができる。測定範囲は $3\text{ nm}$ ～ $6\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0030】測定シグナルを120秒にわたって記録する。評価を表面分布 (Surface distribution) として行う。標準反復値50 (Calc. Level) で実施する計算のために、 $1.8\sim 10i$ のカーボンブラックの屈折率を使用する。平均粒度は表面分布から決定する。

【0031】

【表2】

		室温での粘度 [mPa·s]
比較例	1 分散	2.76
	分散せず	2.76
	2 分散	2.70
	分散せず	2.78
	3 分散	2.86
	分散せず	2.89
	4 分散	2.72
実施例	分散せず	2.76
	5 分散	2.69
	分散せず	2.76
	6 分散	2.61
	分散せず	2.92
	7 分散	2.69
	分散せず	2.76
	1 分散	2.82
	分散せず	2.83
	2 分散	3.04
	分散せず	3.22
	3 分散	2.81
	分散せず	3.05
	4 分散	3.20
	分散せず	3.34
	5 分散	2.88
	分散せず	2.98
	6 分散	3.11
	分散せず	3.22

【0032】インクの分散は粘度の減少に導く。

【0033】塗布装置 K Control Coater (Erichsen Testing Equipment社) を用いて、製造したインク試料で紙 (Kompass Copy Office paper) 上に厚さ 6  $\mu\text{m}$  でコーティングを製造し、その後の実験のために一夜室温で

放置する。

【0034】第3表中にはデンストメータを用いて光学密度の測定結果を示す。

【0035】

【表3】

第3表

		光学密度
比較例	1 分散	1.08
	分散せず	1.08
	2 分散	1.08
	分散せず	1.10
	3 分散	1.13
	分散せず	1.13
	4 分散	1.11
	分散せず	1.12
	5 分散	1.10
	分散せず	1.12
	6 分散	1.12
	分散せず	1.14
実施例	7 分散	1.16
	分散せず	1.18
	1 分散	1.10
	分散せず	1.14
	2 分散	1.19
	分散せず	1.22
	3 分散	1.18
	分散せず	1.20
	4 分散	1.24
	分散せず	1.29
	5 分散	1.18
	分散せず	1.15
	6 分散	1.22
	分散せず	1.23

【0036】本発明のインク、特に実施例4のインクは比較実施例に比べてより高い光学密度を有する。分散は一般に光学密度にはマイナスに影響する。

【0037】実施例7～26

インクジェットインクを次のように製造する：インク組成物として5%の標準組成物を使用する。カーボンブラック分散液はカラーブラックFW1815質量%、非イオン性湿潤剤混合物（Lutensol A0306質量%、Hypermer CG62質量%）8質量%、AMP900.2質量%および水76.8%からなる。

【0038】Lutensol A030は非イオン性湿潤剤である（製造業者：BASF）。

【0039】Hypermer CG6は非イオン性湿潤剤であり、架橋したポリオキシエチレンアクリル酸（製造業者：ICI）である。

【0040】磁気攪拌棒を用いてトリエチレングリコールおよび水を前混合し、攪拌下にカーボンブラック分散液を添加する。その後、熱分解法ケイ酸、疎水性化熱分解法ケイ酸、混合酸化物または熱分解法酸化アルミニウムの群からの化合物をスパーテルで混入し、1分間超音波で分散する（第4表）。

【0041】

【表4】

第4表

	比較 例	実施例																								
組成 (質量%)	10	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26					
カーボンブ ラック分散液	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
トリエチレン グリコール	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
蒸留水	51.7	51.2	50.7	49.7	48.7	51.2	50.7	49.7	48.7	51.2	50.7	49.7	48.7	50.7	49.7	49.2	49.2	47.7	49.7	49.7	49.7	48.7				
エーロジル 200		0.5	1.0	2.0	3.0											2.0	2.0	2.0								
エーロジル R 972						0.5	1.0	2.0	3.0							0.5										
エーロジル R 8200										0.5	1.0	2.0	3.0				0.5	2.0								
エーロジル R 202															1.0											
エーロジル 300																			2.0							
エーロジル 90																				2.0						
エーロジル OX 50																					2.0					
酸化アルミニ ウム c																										3.0

【0042】エーロジル90、エーロジル200、エーロジル300およびエーロジルOX50は親水性で高分散の熱分解法ケイ酸（デグッサ社）である。エーロジルR972、エーロジル8200およびエーロジルR202は疎水性の熱分解法ケイ酸（デグッサ社）である。酸化アルミニウムCはデグッサ社の熱分解法酸化アルミニウムである。

【0043】塗布装置 K Control Coater (Erichsen Testing Equipment社)を用いて、製造したインク試料で

HP-インクジェット紙 (HP Inkjet paper) およびゼロックスコピー紙 (Xerox copier paper) 上に厚さ6 $\mu$ mでコーティングを製造し、その後の実験のために一夜室温で放置する。

【0044】第5表中にはデンストメータを用いた光学密度の測定結果を示す。

【0045】

【表5】

第5表

		光学密度	
		ゼロックスコピー紙	HP インクジェット紙
比較例	10	1.14	1.51
実施例	7	1.28	1.59
	8	1.32	1.65
	9	1.56	1.78
	10	1.64	1.83
	11	1.20	1.50
	12	1.21	1.52
	13	1.36	1.60
	14	1.39	1.66
	15	1.21	1.51
	16	1.16	1.52
	17	1.32	1.51
	18	1.37	1.56
	19	1.26	1.56
	20	1.52	1.72
	21	1.56	1.71
	22	1.51	1.70
	23	1.51	1.70
	24	1.34	1.57
	25	1.24	1.52
	26	1.58	1.69

【0046】本発明によるインク、特に実施例9、10、20～23のインクは比較例に対して高い光学密度を有する。

【0047】耐水性を測定するために、水滴をインクコーティング上に滴下する。15秒、30秒、45秒および60秒後の、それぞれ紙中への液滴浸透を視覚的に以

下の格付けで評価する：インクコーティング中への水の浸透なし（評価点0）～強く浸透（評価点4）。結果を第6表中に記載する。

【0048】

【表6】



		耐 水 性							
		ゼロックスコピー紙				HP インクジェット紙			
		15s	30s	45s	60s	15s	30s	45s	60s
比較例	10	1	2	2-	3+	2-	2-	2-	2-
例	7	1	2-	2-	3+	2-	3+	3	3-
	8	1	2-	2-	3+	2-	3+	3	3-
	9	1-	3+	3	3	2-	3	3-	4+
	10	2	3	3-	3-	3	3	3-	4+
	11	1	1-	2+	2	1	1-	2	2-
	12	1	1-	2+	2	1	1-	2	2-
	13	1	1-	2+	2+	1	1-	2	2-
	14	1	1-	2+	2+	1	1-	2	2-
	15	0	1	1	2+	0	1	1	2
	16	0	1	1	2+	0	1+	1	1
	17	0	0	0	0	0	0	1	1
	18	0	0	0	0	0	0	0	1+
	19	0	1+	1	1	0	1	1-	2
	20	2	3	3-	3-	2	2-	3+	3
	21	2	2-	3	3	1-	2	2	2-
	22	1	1-	1-	1-	0	1	2	2-
	23	1-	3+	3-	3-	2-	3	3-	4+
	24	1	1-	2-	2-	1	1-	2-	2-
	25	1	1-	2-	2-	1	2	2	2-
	26	1	2	2	2	3	3-	3-	4+

【0049】実施例17および18は比較例に比べて明らかに大きな耐水性を有する。

【0050】カラーブラックFW18はデグッサ社の平均一次粒度15nmを有するガスブラックである。

フロントページの続き

(72) 発明者 ヴェルナー カルピッツ  
ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ ハー  
ナウアー ラントシュトラッセ 9  
(72) 発明者 ホルスト クラインヘンツ  
ドイツ連邦共和国 グロースクロッツェン  
ブルク ネーベンシュトラッセ 23

(72) 発明者 ラルフ マッキントッシュ  
ドイツ連邦共和国 ハーナウ フォルスト  
ハウスシュトラッセ 9  
(72) 発明者 シュテファン リュトケ  
ドイツ連邦共和国 ビーバーゲミュント  
シュライフミュラー 10

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA01 BA53 BA55 BA59 BA60

4J039 BA13 BA22 BA32 BE01 BE15

CA06 EA38 GA24

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**